

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-033054

(43)Date of publication of application : 08.02.1994

(51)Int.Cl.

C09K 13/08

C01C 1/16

C23C 16/44

C30B 29/38

(21)Application number : 04-190819

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 17.07.1992

(72)Inventor : MORI ISAMU

FUJII TADASHI

KOBAYASHI YOSHIYUKI

## (54) METHOD FOR CLEANING AMMONIUM CHLORIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To safely and efficiently carry out the removal and cleaning of ammonium chloride, formed as a by-product and sticking to a device, etc., in producing a silicon nitride film according to the chemical vapor deposition (CVD) by reacting the ammonium chloride with  $\text{ClF}_3$  gas, etc.

CONSTITUTION: Ammonium chloride is made to react with  $\text{ClF}_3$  gas or  $\text{F}_2$  gas to produce ammonium chloride by an ammonium soda process. In the process, the ammonium chloride, deposited and sticking to the interior of a cooler, a concentrating vessel, a separator, a granulator, a dryer or a pipe for connecting the apparatuses is removed and cleaned.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.09.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-33054

(43) 公開日 平成6年(1994)2月8日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|-----------|-----|--------|
| C 0 9 K 13/08             |      |           |     |        |
| C 0 1 C 1/16              |      | B         |     |        |
| C 2 3 C 16/44             |      | I 7325-4K |     |        |
| C 3 0 B 29/38             |      | B 7821-4G |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

|           |                 |          |   |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平4-190819     | (71) 出願人 | 000002200<br>セントラル硝子株式会社<br>山口県宇部市大字沖宇部5253番地 |
| (22) 出願日  | 平成4年(1992)7月17日 | (72) 発明者 | 毛利 勇<br>山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内   |
|           |                 | (72) 発明者 | 藤井 正<br>山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内   |
|           |                 | (72) 発明者 | 小林 義幸<br>山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内  |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 坂本 栄一                                     |

(54) 【発明の名称】 塩化アンモニウムのクリーニング方法

(57) 【要約】

【目的】 薄膜形成装置、該装置の部品・治具、配管および塩化アンモニウム製造装置、配管等に付着、堆積した塩化アンモニウムを除去する。

【構成】 該化合物とC I F<sub>3</sub> ガスあるいはF<sub>2</sub> ガスを接触反応させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化アンモニウムをC1F<sub>3</sub>ガスあるいはF<sub>2</sub>ガスと反応除去することを特徴とする該化合物のクリーニング方法。

【請求項2】 クロルシラン類とアンモニアとを原料としたCVDによる窒化珪素膜を製造する際に副生し装置、該装置の治具・部品、配管に付着堆積した塩化アンモニウムをC1F<sub>3</sub>ガスあるいはF<sub>2</sub>ガスと反応除去することを特徴とする該化合物のクリーニング方法。

【請求項3】 塩安ソーダ法により塩化アンモニウムを製造する際に冷却器、濃縮槽、分離器、造粒機、乾燥機または該装置を連結する配管中に付着堆積した塩化アンモニウムをC1F<sub>3</sub>ガスあるいはF<sub>2</sub>ガスと反応除去することを特徴とする該化合物のクリーニング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、窒化珪素膜成膜工程、塩化アンモニウム製造工程において、薄膜形成装置、塩化アンモニウム製造装置、該装置の配管、治具等に付着堆積した塩化アンモニウムをC1F<sub>3</sub>ガスあるいはF<sub>2</sub>ガスと接触させて、装置、治具、部品、配管を傷つけることなく除去する該化合物のクリーニング方法に関する。

## 【0002】

【従来技術とその解決しようとする課題】 窒化珪素膜をクロルシラン類とアンモニアを原料としてCVD（熱CVD、プラズマCVD）にて成膜するとき、装置器壁、該装置治具、配管内には副生物である塩化アンモニウムが付着もしくは堆積する。このような場合、反応器内部のパーティクル発生の原因となったり配管のつまりを引き起こす。従って、この塩化アンモニウムを随時除去せねばならない。

【0003】 また、塩安ソーダ法による塩化アンモニウムを製造するとき、塩化アンモニウムが製造装置器壁、配管内にスケール状に付着する。この場合にはやはり配管のつまりを引き起こし、正常な製造条件を維持することができなくなる。従って、この塩化アンモニウムを随時除去せねばならない。

【0004】 現在これらの除去は、成膜装置においては、装置、配管等を解体し、水、酸、アルカリ水溶液による湿式洗浄またはサンドブラスト法等の物理的方法で除去されている。しかし、このような方法は、材料の腐食、浸食等による損傷が激しく、作業も煩雑であり非効率的である。

【0005】 また、塩安ソーダ法による塩化アンモニウム製造装置反応器等は、定期的に水洗浄を行っている。配管は特にスケールによるつまりが激しく、随時ハンマーで管を叩く作業を行いスケールを剥離させている。これらの方法は、作業も煩雑であり、危険である。そこで、簡便で安全な洗浄（クリーニング）法が望まれている。

る。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはかかる問題点に鑑み、鋭意検討した結果、C1F<sub>3</sub>ガスあるいはF<sub>2</sub>ガスを使用して、当該化合物と接触反応させることにより装置を解体、開放することなく容易に除去できることを見出した。

【0007】 すなわち本発明は、塩化アンモニウム、特にクロルシラン類とアンモニアとを原料としたCVDによる窒化珪素膜を製造する際に副生し装置、該装置の治具・部品、配管に付着堆積した塩化アンモニウムおよび塩安ソーダ法により塩化アンモニウムを製造する際に冷却器、濃縮槽、分離器、造粒機、乾燥機または該装置を連結する配管中に付着堆積した塩化アンモニウムをC1F<sub>3</sub>ガスあるいはF<sub>2</sub>ガスと反応除去することを特徴とする該化合物のクリーニング方法を提供するものである。

【0008】 本発明において、クリーニングする方法としては、C1F<sub>3</sub>ガスあるいはF<sub>2</sub>ガスとそのまま反応させるが、堆積した該化合物を除去する場合は、C1F<sub>3</sub>ガス、F<sub>2</sub>ガスの濃度、圧力、温度、希釈ガスの種類を問わず除去できる。

【0009】 本発明において使用するC1F<sub>3</sub>ガスあるいはF<sub>2</sub>ガスは、金属不純物ができるだけ少ないものが好ましく、ガスの濃度、圧力、温度は問わないが、C1F<sub>3</sub>ガスあるいはF<sub>2</sub>ガスのみを装置内に導入してもよく、Ar、N<sub>2</sub>等の不活性ガスを混合してクリーニングガスとして使用してもよい。安全性、反応速度の問題から好ましくは、C1F<sub>3</sub>ガス、F<sub>2</sub>ガスの濃度はそれぞれ10Vol%以上50Vol%以下、圧力数Torr～常圧が好ましい。また、ガス温度は、反応速度の問題から100℃以上が好ましく、該化合物の付着部の温度も100℃以上が望ましい。

【0010】 上述したような方法により、比較的簡単に薄膜形成装置、該装置の治具・部品、配管および該化合物製造装置、配管等の付着物、堆積物をクリーニング処理できる。

## 【0011】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

## 【0012】 実施例1～44

コールドウォール型プラズマCVD装置にて窒化珪素膜を成膜した際、該装置に接続した排気管内、反応器内部に付着していたカレット状塩化アンモニウム（5g）を種々の温度、濃度、圧力のC1F<sub>3</sub>ガスに接触させ、反応除去することを試みた。塩化アンモニウムは、石英ベルジャーを備えた反応器中の石英ポート上に設置し、C1F<sub>3</sub>ガスと接触させた。その際、反応器中の付着物の有無および完全にガス化するに至るまでの時間を観察し

た。結果を表1に示した。同様にC1F<sub>3</sub>ガスをF<sub>2</sub>ガスに代えて実施した。その結果を表2に示した。

\* 【0013】  
\* 【表1】

| 実施例 | サンプル量<br>(g) | ガス圧力<br>(Torr) | ガス温度<br>(℃) | ClF <sub>3</sub> 濃度<br>(vol%) | 暴露時間<br>(min) | 残渣の有無 |
|-----|--------------|----------------|-------------|-------------------------------|---------------|-------|
| 1   | 5            | 1              | 150         | 100                           | 1             | 無し    |
| 2   | 5            | 3              | 150         | 100                           | 1             | 無し    |
| 3   | 5            | 10             | 150         | 100                           | <1            | 無し    |
| 4   | 5            | 10             | 150         | 50                            | 1             | 無し    |
| 5   | 5            | 10             | 150         | 30                            | 2             | 無し    |
| 6   | 5            | 10             | 150         | 20                            | 2             | 無し    |
| 7   | 5            | 10             | 150         | 10                            | 3             | 無し    |
| 8   | 5            | 10             | 150         | 1                             | 10            | 無し    |
| 9   | 5            | 10             | 150         | 0.5                           | 20            | 無し    |
| 10  | 5            | 10             | 150         | 0.1                           | 50            | 無し    |
| 11  | 5            | 100            | 150         | 100                           | <1            | 無し    |
| 12  | 5            | 200            | 150         | 100                           | <1            | 無し    |
| 13  | 5            | 300            | 150         | 100                           | <1            | 無し    |
| 14  | 5            | 500            | 150         | 100                           | <1            | 無し    |
| 15  | 5            | 760            | 150         | 100                           | <1            | 無し    |
| 16  | 5            | 10             | 25          | 100                           | 50            | 無し    |
| 17  | 5            | 10             | 25          | 1                             | 100           | 無し    |
| 18  | 5            | 10             | 50          | 100                           | 7             | 無し    |
| 19  | 5            | 10             | 50          | 1                             | 100           | 無し    |
| 20  | 5            | 10             | 100         | 100                           | 5             | 無し    |
| 21  | 5            | 10             | 200         | 100                           | <1            | 無し    |
| 22  | 5            | 10             | 400         | 100                           | <1            | 無し    |

【0014】

【表2】

| 実施例 | サンプル量<br>(g) | ガス圧力<br>(Torr) | ガス温度<br>(℃) | F <sub>2</sub> 濃度<br>(vol%) | 暴露時間<br>(min) | 残査の有無 |
|-----|--------------|----------------|-------------|-----------------------------|---------------|-------|
| 23  | 5            | 1              | 150         | 100                         | 1             | 無し    |
| 24  | 5            | 3              | 150         | 100                         | 1             | 無し    |
| 25  | 5            | 10             | 150         | 100                         | 1             | 無し    |
| 26  | 5            | 10             | 150         | 50                          | 3             | 無し    |
| 27  | 5            | 10             | 150         | 30                          | 5             | 無し    |
| 28  | 5            | 10             | 150         | 20                          | 5             | 無し    |
| 29  | 5            | 10             | 150         | 10                          | 5             | 無し    |
| 30  | 5            | 10             | 150         | 1                           | 13            | 無し    |
| 31  | 5            | 10             | 150         | 0.5                         | 35            | 無し    |
| 32  | 5            | 10             | 150         | 0.1                         | 80            | 無し    |
| 33  | 5            | 100            | 150         | 100                         | <1            | 無し    |
| 34  | 5            | 200            | 150         | 100                         | <1            | 無し    |
| 35  | 5            | 300            | 150         | 100                         | <1            | 無し    |
| 36  | 5            | 500            | 150         | 100                         | <1            | 無し    |
| 37  | 5            | 760            | 150         | 100                         | <1            | 無し    |
| 38  | 5            | 10             | 25          | 100                         | 100           | 無し    |
| 39  | 5            | 10             | 25          | 1                           | 120           | 無し    |
| 40  | 5            | 10             | 50          | 100                         | 60            | 無し    |
| 41  | 5            | 10             | 50          | 1                           | 100           | 無し    |
| 42  | 5            | 10             | 100         | 100                         | 5             | 無し    |
| 43  | 5            | 10             | 200         | 100                         | <1            | 無し    |
| 44  | 5            | 10             | 400         | 100                         | <1            | 無し    |

## 【0015】実施例45

塩安ソーダ法により製造された塩化アンモニウム粉末 (40mg) を熱天秤中でClF<sub>3</sub>ガスと接触させた。まず、天秤を真空ポンプで圧力3torrまで真空引きし、100vol%ClF<sub>3</sub>ガスを導入した。塩化アンモニウム粉末は、熱天秤中の圧力が3torr~400 30 torrに達するまでに完全に気化した。このときの生成物としてN<sub>2</sub>、HF、Cl<sub>2</sub>の存在を確認した。

## 【0016】実施例46

プラズマCVD法にて窒化珪素膜を成膜した装置の塩化

アンモニウムが付着した排気管を取り外し、その管中に100vol%ClF<sub>3</sub>ガスを流入させたところ配管に腐食を与えることなく完全にクリーニングできた。

## 【0017】

【発明の効果】ClF<sub>3</sub>ガス、F<sub>2</sub>ガスを用いる本発明のクリーニング方法は、薄膜形成装置、治具、部品、配管および該化合物製造装置、配管等に付着、堆積した塩化アンモニウムを装置に損傷を与えることなく、安全かつ効率的に除去クリーニングを可能にするものである。